

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/37, C03C 23/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/02674 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Januar 1995 (26.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02211 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juli 1994 (06.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 23 638.3 15. Juli 1993 (15.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOLZ, Thomas [DE/DE]; Taubenstrasse 49d, D-40724 Hilden (DE). HECHT, Gaby [DE/DE]; Marienstrasse 2, D-41334 Nettetal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PREVENTION OF THE FORMATION OF FILMY DEPOSITS AFTER RINSING IN NON-DOMESTIC CLEANING PROCESSES (54) Bezeichnung: VERHINDERUNG VON WASSERFLECKEN BEI DER TECHNISCHEN REINIGUNG (57) Abstract The invention concerns a method of preventing filmy deposits forming on glass, plastic, metal or painted surfaces when hard water is used after cleaning to rinse the surface, the method using amino-group-containing polyacrylate copolymers. The invention also concerns an aqueous concentrate for use in the method. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Verhinderung von Wasserflecken bei der Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren vom Polyacrylat-Typ sowie ein wäßriges Konzentrat zur Verwendung in dem Verfahren.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verhinderung von Wasserflecken bei der technischen Reinigung"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der technischen Reinigung, insbesondere der Reinigung von Straßen- und Schienenfahrzeugen sowie der Maschinenreinigung etc. in Betrieben. Sie betrifft ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, fleckigen Auftrocknungen und Schleiern auf Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit nicht vollentsalztem Wasser unter Verwendung kationisch modifizierter Polymere vom Polyacrylat-Typ.

Wenn nach einer sauren, neutralen oder alkalischen Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Reinigungslösungen, wie beispielsweise in der Reinigung von Straßen- oder Schienenfahrzeugen oder bei der Maschinenreinigung etc. in Betrieben, mit Härtebildner-haltigem Wasser wie beispielsweise Stadtwasser nachgespült wird, treten beim Eintrocknen von Spülwasserresten Schlieren oder Flecken auf, die aus Salzurückständen aus dem Wasch- und Spülwasser bestehen - im weiteren kurz als Wasserflecken bezeichnet. Diese Flecken geben der Oberfläche ein unansehnliches Aussehen.

Dieses Problem ist dadurch lösbar, daß man im Anschluß an die Reinigung am Ende mit vollentsalztem Wasser (= VE-Wasser) nachspült. Der Aufwand für die Bereitung von VE-Wasser ist jedoch relativ hoch. Außerdem führt die erforderliche Regenerierung der Ionenaustauscher zu einer Salzbelastung des Abwassers und damit zu ökologischen Nachteilen. Daher besteht Interesse an Produkten, die bei Zugabe zu nicht entsalztem Leitungswasser ein fleckenfreies Auftrocknen von Spülwasserresten ermöglichen.

In der Technik, beispielsweise beim maschinellen Geschirrspülen, sind derartige Nachspülprodukte (Klarspüler) bereits bekannt. Sie basieren auf

...

tensidhaltigen Lösungen von Hydroxypolycarbonsäuren wie beispielsweise Citronensäure oder Weinsäure. Diese Produkte haben jedoch vor allem die Aufgabe, durch Herabsetzen der Oberflächenspannung ein rückstandsfreies Abfließen des Spülwassers auf dem schräg gestellten Geschirr zu ermöglichen. Beim Eintrocknen von Spülwasserresten auf waagrechten Flächen oder in Vertiefungen läßt sich mit diesen Produkten eine Bildung von Wasserflecken, insbesondere auf dunklem Untergrund, nicht vermeiden.

Bei Fahrzeugwaschanlagen ist es bekannt, dem Spülwasser hydrophobierende Substanzen wie beispielsweise Salze quarternierter Alkylammoniumionen oder Fettsäureester zuzugeben. Durch Hydrophobierung der Lackoberfläche bewirken sie ein Aufreißen des Wasserfilmes und ein rascheres Abfließen des Spülwassers an schrägen Flächen und beschleunigen somit die Trocknung. Hierdurch wird die Gefahr der Bildung von Wasserflecken an senkrechten Flächen zwar vermindert, insbesondere auf waagrechten Flächen jedoch nicht aufgehoben. Während das Ziel dieser Behandlung darin besteht, durch kurzzeitige Hydrophobierung die Trocknung zu beschleunigen, ist auch eine üblicherweise als "Einwachsen" oder "Konservieren" bezeichnete hydrophobierende Behandlung bekannt, die den Fahrzeuglack längerfristig wasserabstoßend machen soll. Diese erfolgt nach dem letzten Spülschritt beispielsweise durch Einnebeln des Fahrzeuges mit einer wäßrigen Emulsion eines Mineral- oder Siliconöls. Solche hydrophobierende Behandlungen liegen außerhalb der Aufgabenstellung dieser Erfindung.

Demgegenüber beschreibt die DE-A-21 61 591 eine hydrophilierende Behandlung von Oberflächen aus Glas oder Keramik mit 0,001 bis 40%igen wäßrigen Lösungen von kationenaktiven Polyelektrolyten wie beispielsweise polymeren Ethylenimin, polymerem Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat oder deren Mischpolymerisate mit nichtionogenen Monomeren wie Acrylamid, Acrylnitril oder deren Derivaten. Eine Anwendung solcher Lösungen wird gemäß Aufgabenstellung und Beispielen bei der Benetzung von Glas, insbesondere in Scheibenwaschanlagen von Fahrzeugen gesehen. Es wird nicht mitgeteilt, ob hierbei ein bestimmter pH-Wertbereich einzuhalten ist. Durch die Hydrophilierung soll bei nasser Witterung eine Schlierenbildung auf den Fahrzeugscheiben vermieden und dadurch die Sicht verbessert werden. Daneben wird auf die Anwendbarkeit als Klarspüler bei der

...

maschinellen Geschirreinigung hingewiesen. Über die Effekte solcher Lösungen auf lackierte Oberflächen und insbesondere über deren Einfluß auf Wasserflecken wird dagegen keine Aussage gemacht und eine entsprechende Anwendung auch nicht nahegelegt.

Für die Nachspülung bei der Reinigung von Straßen- oder Schienenfahrzeugen wurde ein Produkt auf Basis wasserlöslicher Salze von Ligninsulfonsäure entwickelt. So beschreibt die DE-A-25 18 391 ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, Auftrocknungen und Schlieren auf Glas, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit hartem Wasser, indem die Oberflächen bei Temperaturen zwischen 4 und 40 °C mit Lösungen behandelt werden, die ein oder mehrere Salze der Ligninsulfonsäure mit einwertigen Kationen oder Magnesium in Konzentrationen von 0,02 bis 0,04 Gew.-% pro Grad deutscher Härte sowie zusätzliches Tensid enthalten und einen pH-Wert zwischen 4 und 8 aufweisen. Solche Nachspüllösungen wirken befriedigend bei Flächen, von denen das Spülwasser vollständig ablaufen oder mit Luft abgeblasen werden kann. Bleiben jedoch auf waagrechten Flächen oder in Vertiefungen Spülwasserreste zurück und trocknen ein, so werden auch bei Anwesenheit von Ligninsulfonat Wasserflecken beobachtet.

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, im Anschluß an eine wäßrige Reinigung von Straßen- und Schienenfahrzeugen, von Maschinen und ähnlichen technischen Einrichtungen ein Verfahren zur Verhinderung von Belägen, fleckigen Auftrocknungen und Schlieren auf Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit Härtebildner-haltigem Wasser sowie einen Spülwasserzusatz für die Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines kationisch modifizierten Polymers vom Polyacrylattyp als Zusatz zum Spülwasser gelöst. Die Erfindung betrifft die

- Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von, jeweils bezogen auf Polymer
 - a) 15 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Stickstoff-freier Monomeren mit einer olefinischen Doppelbindung und

...

b) 10 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer mindestens eine tertiäre Aminofunktion enthaltenden linear polymerisierbaren Monomeren, Diallylamin, 2-Vinylpyridin und/oder 4-Vinylpyridin, wobei die Aminogruppen der Copolymeren bis zum Erreichen einer klaren wasserlöslichen Zubereitung mit Säuren neutralisiert oder quarterniert sind, als Zusatz zu Spülwässern nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Lösungen,

sowie ein

- Verfahren zur Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung der oben genannten Aminogruppen enthaltenden Copolymeren.

Geeignete Copolymere sind in der DE-A-38 39 935 der Anmelderin, die hiermit zum Bestandteil dieser Offenbarung gemacht wird, näher charakterisiert, wo ihre Verwendung als temporäre, mit Wasser entfernbare Beschichtung von Lackierkabinen beschrieben wird. Demgemäß sind als stickstofffreie Monomere insbesondere Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit C₁-C₄-Monoalkanolen, gegebenenfalls im Gemisch mit Acryl- und/oder Methacrylsäure geeignet. Als Aminogruppen enthaltende Monomere werden Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einer tertiären Aminfunktion aufweisende C₂-C₆-Monoalkanolen und/oder Diethylaminverbindungen bevorzugt. Die Neutralisation der Aminfunktionen nach der Polymerisation erfolgt vorzugsweise mit Phosphorsäure.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polymere enthalten demnach einen Mindestanteil Stickstoff-freier Monomeren. Im Gegensatz dazu werden in den Ausführungsbeispielen der oben genannten DE-A-21 61 591 Polymere eingesetzt, die ausschließlich Trialkylammoniumgruppen-haltige Monomere enthalten. Als Beispiele werden Polytrimethylammoniumchloridethylmethacrylat und Polytrimethylammoniummethylethylmethacrylat genannt. In der Beschreibung hierzu wird zwar angeführt, daß die kationischen Monomere auch mit nichtionogenen Monomeren copolymerisiert sein können, wobei als Beispiele nichtionogener Monomere ausschließlich die Stickstoff-haltigen Monomere

...

Acrylamid und Acrylnitril angegeben werden. Die Polymere dieser Offenlegungsschrift sind demnach wesentlich stärker kationisch modifiziert als die erfindungsgemäß zu verwendenden.

Als Härtebildner werden die üblicherweise in Stadtwasser vorkommenden Salze zweiwertiger Kationen, insbesondere von Ca(II) und Mg(II) bezeichnet. Diese Salze können als Hydrogencarbonate vorliegen, wofür der Begriff "temporäre Härte" oder "Carbonathärte" üblich ist, oder sie liegen als "permanente Härte" beispielsweise in Form von Carbonaten, Sulfaten oder Chloriden vor. In der Technik wird der Gehalt an Härtebildnern oft in Deutschen Härtegraden (°d) angegeben, wobei 1 °d einer Erdalkali-Ionenkonzentration von 0,18 mmol/l bzw. einem rechnerischen Gehalt an CaCO₃ von 17,8 ppm (= °US) entspricht.

Der erfindungsgemäße Zusatz zu Härtebildner-haltigem Spülwasser eignet sich für Härtegrade bis zu 30 °d und ist besonders wirksam für die deutschen "Härtebereiche 2 und 3", d.h. für 7 bis 21 °d bzw. 1,2 bis 3,8 mmol Erdalkali-Ionen pro l. Dabei ist es unwesentlich, ob die Härte als Carbonathärte oder als permanente Härte vorliegt.

Der wirksame Konzentrationsbereich des erfindungsgemäßen Zusatzes richtet sich nach dem Härtegrad des eingesetzten Wassers. Für den Härtebereich bis 21 °d sind Polymerkonzentrationen im Spülwasser zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% geeignet, für Härtegrade bis 30 °d kann die Polymerkonzentration auf 0,4 bis 0,8 Gew.-% angehoben werden. Polymerkonzentrationen über 1 Gew.-% sind weniger bevorzugt, da die hierdurch bewirkten dickeren Polymerfilme auf den gespülten Flächen, beispielsweise auf Fahrzeugen, besonders bei nasser Witterung optisch störend bemerkbar werden können.

Es ist für die Lösung der gestellten Aufgabe ausreichend, dem Spülwasser lediglich das erfindungsgemäße Polymer zuzusetzen. Das Polymer ist besonders wirksam, wenn der pH-Wert des damit versetzten Spülwassers zwischen 4,5 und 6,5, vorzugsweise zwischen 5 und 6 liegt. Je nach Neutralisationsgrad der Polymerlösung bei deren Herstellung können sich diese pH-Werte ohne weitere Maßnahmen von selbst einstellen. Erwünschtenfalls kann der

...

pH-Wert bei zu hohen Werten mit Säure eingestellt werden, wobei die pH-Einstellung mit organischen Hydroxycarbonsäuren, insbesondere mit Milchsäure, Citronensäure und/oder Weinsäure zu besonders positiven Ergebnissen führt.

Zur besseren Benetzung der gespülten Flächen ist es bevorzugt, dem Spülwasser weiterhin geringe Mengen an Netzmittel, insbesondere von Niotensiden, zuzusetzen. Besonders bevorzugt hierfür sind Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte an Fettalkohole bzw. fettchemische Fettalkoholgemische mit 10 bis 16 C-Atomen und mittleren Ethoxylierungsgraden von 8 bis 15 mol Ethylenoxid pro mol Fettalkohol sowie entsprechende Ethoxylierungsprodukte von C₁₀- bis C₁₆-Fettaminen. Besonders geeignet sind Anlagerungsprodukte von im Mittel 12 mol Ethylenoxid pro mol an Fettamine mit hauptsächlich C₁₂- und C₁₄-Komponenten (Kokosamin). Bevorzugte Konzentrationen der Niotenside im polymerhaltigen Spülwasser liegen zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 - 0,05 Gew.-%.

An die Anwendungstemperatur des Spülwassers sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Im allgemeinen wird die Nachspülung bei der entsprechenden Außen- bzw. Raumtemperatur durchgeführt, wobei sich als günstiges Temperaturintervall 4 - 40 °C und insbesondere 10 - 25 °C erwiesen hat.

Zur Erleichterung der Handhabung ist es zweckmäßig, das erfindungsgemäße Polymer in Form einer wäßrigen konzentrierten Lösung zum Einsatzort zu bringen und dem Spülwasser im erwünschten Konzentrationsbereich zuzudosieren. Der Polymergehalt des Konzentrats wird dabei aus Gründen der Wirtschaftlichkeit des Transports einerseits möglichst hoch eingestellt, andererseits ist die Konzentration nach oben durch das praktische Erfordernis der Pumpbarkeit des Konzentrats begrenzt. Als gut handhabbar haben sich Polymerkonzentrationen im Konzentrat von 10 bis 40 Gew.-% erwiesen. Dabei kann es gegebenenfalls zur Stabilisierung und Viskositätseinstellung des Konzentrats hilfreich sein, Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% bezüglich des Konzentrats zuzusetzen. Hierfür wird Isopropanol bevorzugt. Weiterhin ist es bevorzugt, den Konzentraten das erwünschte Netzmittel sowie die gegebenenfalls erforderliche Hydroxycarbonsäure direkt zuzusetzen. Die zweckmäßigen Konzentrationen

...

betragen zwischen 0,5 und 2 Gew.-% für das Netzmittel und 0,001 - 1 Gew.-% Hydroxycarbonsäure, jeweils bezogen auf das Konzentrat. Beispielsweise besteht ein erfindungsgemäßes Konzentrat aus 75 Gew.-% einer 40 gew.-%-igen wäßrigen Polymerlösung, 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Netzmittel, 0,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure, Rest: VE-Wasser. Für den erfindungsgemäßen Zweck wird das Konzentrat dem Spülwasser in Konzentrationen zwischen 0,5 und 2 Gew.-% zugemischt.

Die Erfindung betrifft damit in einem weiteren Aspekt ein

- wäßriges Konzentrat zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren, enthaltend

10	-	40 Gew.-%	Polymer
0,01	-	20 Gew.-%	Alkohol mit 2 bis 4 C-Atomen
0,5	-	2 Gew.-%	Netzmittel
0,001	-	1 Gew.-%	Hydroxycarbonsäure
Rest			VE-Wasser.

Wie die Versuche mit Vergleichslösungen zeigten, ist es für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe nicht ausreichend, die gesuchten Zusätze lediglich nach ihrer Eignung als Komplexbildner für Erdalkalitionen auszuwählen, da beim Eintrocknen von Spülwasserresten auch bei Gegenwart von Komplexbildnern in der Regel sichtbare Wasserflecken bzw. Beläge zurückbleiben. Vielmehr ist ein Additiv erforderlich, das die Härtebildner-Ionen bindet und zusammen mit ihnen in Form eines für das Auge nicht sichtbaren gleichmäßigen Films aufrocknet. Selbstverständlich muß dieser Film bei der nächsten Reinigung entfernbar sein.

Trotz ihrer bekannten Fähigkeit zur Ausbildung von Komplexen mit Erdalkalitionen sind Polyacrylate ohne stickstoffhaltige Substituenten nicht zur Lösung der gestellten Aufgabe geeignet. Vielmehr hinterlassen sie nach dem Eintrocknen einen deutlich sichtbaren Belag.

Ausführungsbeispiele

Gemäß DE-A-38 39 935, Beispiele 1 bis 6, wurden folgende Polymerlösungen hergestellt:

Beispiel 1

Vorlagelösung:

41,8 Gew.-Teile Wasser

0,1 Gew.-Teile Katalysator (2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid)

Zulauflösung 1:

16,9 Gew.-Teile Dimethylaminoethylmethacrylat

16,9 Gew.-Teile Methylacrylat

Zulauflösung 2:

0,2 Gew.-Teile Katalysator (wie oben)

2,0 Gew.-Teile Wasser

Neutralisationslösung:

15,8 Gew.-Teile Wasser

ca. 6,3 Gew.-Teile Phosphorsäure (85%ig)

ca. 100,0 Gew.-Teile ca. 40%ige wäßrige Polymerlösung

Die Herstellung erfolgte in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizung, Kühlung, Rückflußkühler, Temperaturmessung und zwei Zulaufgefäßen. Dabei wurden zunächst im Reaktionsgefäß die Vorlagelösung aus Wasser und Katalysator hergestellt. Die Zulaufösungen 1 bzw. 2 wurden in getrennte Zulaufgefäße gegeben. Die Vorlagelösung wurde unter Rühren auf 75 °C erwärmt. Anschließend wurden beide Zulaufösungen innerhalb von 90 min parallel zugegeben, wobei die Temperatur bis 85 °C anstieg. Nach beendetem Zulauf wurde das Reaktionsgemisch 60 min bei 80 °C gerührt. Die Dispersion wurde nach Abkühlen auf weniger als 45 °C mit der Neutralisationslösung auf einen pH-Wert von etwa 5,5 eingestellt.

...

Das Reaktionsprodukt wurde in Form einer klaren Lösung und einer Brookfield-Viskosität von mehr als 5 Pa · s (Spindel 4, 20 Upm) erhalten; der Trockenrückstand betrug 40 % (bestimmt durch Eindampfen an Ölpumpenvakuum bei 80 °C).

Beispiel 2

Unter Verwendung der Monomerbausteine aus 70 Gew.-% Ethylacrylat (EA) und 30 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) wurde analog Beispiel 1 eine 35 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Schwefelsäure neutralisiert.

Beispiel 3

Unter Verwendung von 70 Gew.-% Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPAMA) und 30 % Gew.-% Ethylacrylat (EA) wurde analog Beispiel 1 eine 30 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Eisessig neutralisiert.

Beispiel 4

Unter Verwendung von 85 Gew.-% Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMPAMA) und 15 Gew.-% Butylacrylat (BuA) wurde analog Beispiel 1 eine 30 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Ameisensäure/Phosphorsäure (2 : 5 Gew.-Teile) neutralisiert.

Beispiel 5

Unter Verwendung von 80 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) und 20 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA) wurde analog Beispiel 1 eine 35 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Ameisensäure neutralisiert.

Beispiel 6

Unter Verwendung von 40 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM), 20 Gew.-% Methylmethacrylat (MMA), 20 Gew.-% Ethylacrylat (EA) und 20 Gew.-% Butylacrylat (BuA) wurde analog Beispiel 1 eine 40 gew.-%ige wäßrige Zubereitung mit Phosphorsäure neutralisiert.

Aus den Polymerlösungen 1 bis 6 wurden die Konzentrate 1 bis 6 mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

75	Gew.-% Polymerlösung
10	Gew.-% Isopropanol
1	Gew.-% Netzmittel (Anlagerungsprodukt von 12 mol Ethylenoxid an C ₁₂ /C ₁₄ -Kokosamin, = Kokosamin x 12 EO)
0,4	Gew.-% Milchsäure
Rest	Vollentsalztes Wasser

Vergleichslösung 1

Lösung entsprechend DE-A-25 18 391 enthaltend 30 Gew.-% Natrium-Ligninsulfonat, 8 Gew.-% Milchsäure, 3 Gew.-% Kokosamin x 12 EO, Rest: vollentsalztes Wasser.

Vergleichslösung 2

Lösung aus 30 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-(30:70)-Copolymer-Natriumsalz (Sokalan^R CP5, BASF AG), 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Kokosamin x 12 EO, 0,5 Gew.-% Milchsäure, Rest: VE-Wasser.

Vergleichslösung 3

...

Lösung aus 70 Gew.-% einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung Acrylsäurepolymer-Natriumsalz (Degapas^R 1105 N Lösung, DEGUSSA AG), 10 Gew.-% Isopropanol, 1 Gew.-% Kokosamin x 12 EO, 0,5 Gew.-% Milchsäure, Rest: VE-Wasser.

Vergleichslösung 4

Lösung aus 30 Gew.-% Citronensäure, 1 Gew.-% Kokosamin x 12 EO, 69 Gew.-% VE-Wasser, mit 50 %-iger Natronlauge auf pH 4,7 eingestellt.

Anwendungsversuche

Aus den erfindungsgemäßen Konzentraten 1 bis 6 und den Vergleichslösungen 1 bis 4 wurden Spülwasser-Mischungen zubereitet. Hierfür wurde aus VE-Wasser synthetisch hartes Wasser mit Härten von 20 °d und 28 °d hergestellt, wobei die Härte zur Hälfte aus Carbonathärte und zur Hälfte aus Sulfat-Härte bestand und als Härtebildner-Kationen Ca(II) und Mg(II) im Gewichtsverhältnis 80 : 20 eingesetzt wurden. Das Wasser mit einer Härte von 20 °d wurde mit einem Gew.-%, das Wasser der Härte 28 °d mit 2 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 bzw. der Vergleichslösungen 1 bis 4 versetzt. Im Falle des Konzentrats 1 wiesen die Polymer-haltigen Spülwässer die pH-Werte 5,3 (20 °d) bzw. 5,1 (28 °d) auf.

Glasplatten und lackierte Blechtafeln wurden mit einem wäßrigen, nichtionische Tenside enthaltenden handelsüblichen Reiniger (P3-glin^R, Henkel KGaA) durch Wischen gereinigt und waagrecht gelagert. Auf die noch feuchten Flächen wurden bei Raumtemperatur die Polymer-haltigen Spülwässer aufgesprüht. Die aufgesprühte Spülwassermenge wurde durch Wägung der Platten bestimmt. Sie betrug etwa 10 mg/cm² Plattenoberfläche. Die besprühten Glasplatten und Bleche wurden in waagrecht Lage an der Luft trocknen gelassen, wonach die Oberflächen begutachtet wurden.

Bei allen Spülwässern, die die Konzentrate 1 bis 6 enthielten, hatten die getrockneten Bleche ein belagfreies gleichmäßiges Aussehen und die Glasplatten waren klar durchsichtig. Bei Verwendung der Vergleichslösungen 1 bis 4 wiesen die getrockneten Bleche dagegen einen fleckigen weißlichen Belag auf, die Glasplatten waren in der Durchsicht schlierig-matt.

...

Wurde das Wasser mit Härte 28 °d mit jeweils 4 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 versetzt, wiesen wie oben besprühte Bleche nach dem Trocknen aufgrund der höheren Polymerfilmdicke ein mattes Aussehen auf. Gab man nur 0,5 Gew.-% der Konzentrate 1 bis 6 zu, blieben nach dem Eintrocknen sichtbare Wasserflecken zurück.

Patentansprüche

1. Verwendung von Aminogruppen enthaltenden Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von, jeweils bezogen auf Polymer
 - a) 15 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Stickstoff-freier Monomeren mit einer olefinischen Doppelbindung und
 - b) 10 bis 85 Gew.-% eines oder mehrerer mindestens eine tertiäre Aminfunktion enthaltenden linear polymerisierbaren Monomeren, Diallylamin, 2-Vinylpyridin und/oder 4-Vinylpyridin,wobei die Aminogruppen der Copolymeren bis zum Erreichen einer klaren wasserlöslichen Zubereitung mit Säuren neutralisiert oder quarterniert sind, als Zusatz zu Spülwässern nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit wäßrigen Lösungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstofffreien Monomere Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit C₁-C₄-Monoalkanolen, gegebenenfalls mit Gemisch mit Acryl- und/oder Methacrylsäure sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminogruppen enthaltenden Monomeren Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit eine tertiäre Aminfunktion aufweisenden C₂-C₆-Monoalkanolen und/oder Diethylaminoverbindungen sind.
4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aminogruppen mit Phosphorsäure neutralisiert.
5. Verfahren zur Nachspülung nach der Reinigung von Glas, Kunststoff, lackierten oder metallischen Flächen mit Härtebildner-haltigem Wasser unter Verwendung der Aminogruppen enthaltenden Copolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Polymerkonzentration im Spülwasser 0,2 bis 0,8 Gew.-% beträgt und bei einer Spülwasserhärte bis zu 21 °d Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% und bei

...

Spülwasserhärten zwischen 21 und 30 °d Konzentrationen zwischen 0,4 und 0,8 Gew.-% bevorzugt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der pH-Wert der Spülwasserlösung auf 4,5 bis 6,5, vorzugsweise auf 5 bis 6 eingestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zur pH-Wert-Einstellung organische Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Milchsäure, Citronensäure und/oder Weinsäure verwendet werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, wobei die Spülwasserlösung Netzmittel, vorzugsweise aus der Klasse der nichtionischen Tenside, in Konzentrationen zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,05, enthält.
10. Wäßriges Konzentrat zur Verwendung im Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, enthaltend

10	- 40 Gew.-%	Polymer
0,01	- 20 Gew.-%	Alkohol mit 2 bis 4 C-Atomen
0,5	- 2 Gew.-%	Netzmittel
0,001	- 1 Gew.-%	Hydroxycarbonsäure
Rest		Vollentsalztes Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 94/02211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/37 C03C23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 560 519 (ROHM & HAAS CO.) 15 September 1993 see page 6, line 52 - line 58; claims 1-3,16,23	1-3,7,8
A	EP,A,0 467 472 (COLGATE-PALMOLIVE) 22 January 1992 see page 2, line 33 - line 53 see page 8, line 54 - page 9, line 2; examples	1-3,7-10
A	DE,A,36 14 336 (HENKEL) 29 October 1987 see column 2, line 16 - line 48; claims; examples	1-3,10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1994

Date of mailing of the international search report

22. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02211

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 308 221 (ROHM & HAAS CO.) 22 March 1989 see page 2, line 17 - line 24; claims 1,2,16 ----	1
A	WO,A,91 09904 (HENKEL CORP.) 11 July 1991 see page 2, line 6 - line 18; claims 1,2 ----	1
A	EP,A,0 371 378 (HENKEL) 6 June 1990 cited in the application see claims ----	1-4
A	DE,A,21 61 591 (CHEM. FABRIK STOCKHAUSEN) 14 June 1973 cited in the application see claims; examples ----	1
A	FR,A,2 024 798 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 4 September 1970 see claims -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02211

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0560519	15-09-93	US-A- 5308532 AU-B- 3388293 JP-A- 6009726 JP-A- 6025696	03-05-94 16-09-93 18-01-94 01-02-94
EP-A-0467472	22-01-92	CA-A- 2047085	17-01-92
DE-A-3614336	29-10-87	DE-A- 3779816 EP-A, B 0248185 JP-A- 62260895 US-A- 4784789	23-07-92 09-12-87 13-11-87 15-11-88
EP-A-0308221	22-03-89	AU-A- 2231488 DE-A- 3870560 JP-A- 1158098	23-03-89 04-06-92 21-06-89
WO-A-9109904	11-07-91	AU-B- 643974 AU-A- 7151891 CN-A- 1053811 EP-A- 0507871 JP-A- 4018413	02-12-93 24-07-91 14-08-91 14-10-92 22-01-92
EP-A-0371378	06-06-90	DE-A- 3839935 CA-A- 2003986 WO-A- 9006344 EP-A- 0445216 JP-T- 4502026	31-05-90 26-05-90 14-06-90 11-09-91 09-04-92
DE-A-2161591	14-06-73	NONE	
FR-A-2024798	04-09-70	DE-A- 1806594 AT-A- 295422 BE-A- 741102 CH-A- 528446 GB-A- 1234320 NL-A- 6913440	21-05-70 15-11-71 01-04-70 30-09-72 03-06-71 06-05-70

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/37 C03C23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 560 519 (ROHM & HAAS CO.) 15. September 1993 siehe Seite 6, Zeile 52 - Zeile 58; Ansprüche 1-3,16,23	1-3,7,8
A	EP,A,0 467 472 (COLGATE-PALMOLIVE) 22. Januar 1992 siehe Seite 2, Zeile 33 - Zeile 53 siehe Seite 8, Zeile 54 - Seite 9, Zeile 2; Beispiele	1-3,7-10
A	DE,A,36 14 336 (HENKEL) 29. Oktober 1987 siehe Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 48; Ansprüche; Beispiele	1-3,10
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

22. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 308 221 (ROHM & HAAS CO.) 22. März 1989 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 24; Ansprüche 1,2,16 ---	1
A	WO,A,91 09904 (HENKEL CORP.) 11. Juli 1991 siehe Seite 2, Zeile 6 - Zeile 18; Ansprüche 1,2 ---	1
A	EP,A,0 371 378 (HENKEL) 6. Juni 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-4
A	DE,A,21 61 591 (CHEM. FABRIK STOCKHAUSEN) 14. Juni 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1
A	FR,A,2 024 798 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 4. September 1970 siehe Ansprüche -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0560519	15-09-93	US-A- 5308532	03-05-94
		AU-B- 3388293	16-09-93
		JP-A- 6009726	18-01-94
		JP-A- 6025696	01-02-94
EP-A-0467472	22-01-92	CA-A- 2047085	17-01-92
DE-A-3614336	29-10-87	DE-A- 3779816	23-07-92
		EP-A, B 0248185	09-12-87
		JP-A- 62260895	13-11-87
		US-A- 4784789	15-11-88
EP-A-0308221	22-03-89	AU-A- 2231488	23-03-89
		DE-A- 3870560	04-06-92
		JP-A- 1158098	21-06-89
WO-A-9109904	11-07-91	AU-B- 643974	02-12-93
		AU-A- 7151891	24-07-91
		CN-A- 1053811	14-08-91
		EP-A- 0507871	14-10-92
		JP-A- 4018413	22-01-92
EP-A-0371378	06-06-90	DE-A- 3839935	31-05-90
		CA-A- 2003986	26-05-90
		WO-A- 9006344	14-06-90
		EP-A- 0445216	11-09-91
		JP-T- 4502026	09-04-92
DE-A-2161591	14-06-73	KEINE	
FR-A-2024798	04-09-70	DE-A- 1806594	21-05-70
		AT-A- 295422	15-11-71
		BE-A- 741102	01-04-70
		CH-A- 528446	30-09-72
		GB-A- 1234320	03-06-71
		NL-A- 6913440	06-05-70